

**SELECTIVE FORMING METHOD OF OXIDE DIELECTRIC THIN FILM**

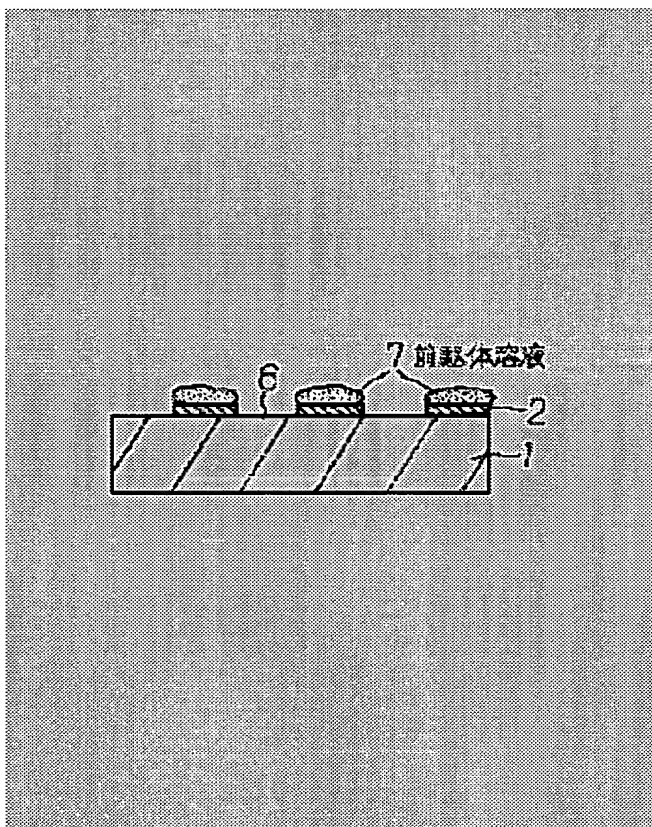
**Patent number:** JP7335642  
**Publication date:** 1995-12-22  
**Inventor:** IMAI TAKAHIRO; TANAKA MOTOYUKI; FUJIMORI  
NAOHARU  
**Applicant:** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES  
**Classification:**  
- international: H01L27/108; H01L21/316; C01B13/14; H01B3/00;  
H01L21/8242  
- european:  
**Application number:** JP19940150488 19940608  
**Priority number(s):** JP19940150488 19940608

Report a data error here

**Abstract of JP7335642**

**PURPOSE:** To provide a method of very precisely forming a patterned oxide dielectric thin film on a substrate through a sol.gel method which is cheap and simple.

**CONSTITUTION:** A hydrophilic part of a thermally oxidized film 2 and a water-repellent part of a hydrogen-terminated surface 6 are provided to the surface of a semiconductor substrate 1, and an oxide dielectric precursor solution 7 prepared from hydrophilic solvent is applied only onto the hydrophilic part and then heated for the formation of an oxide dielectric thin film only on the surface of the hydrophilic part of the substrate 1.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-335642

(43) 公開日 平成7年(1995)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316	U			
	P			
C 0 1 B 13/14	Z			
H 0 1 B 3/00	F			

H 0 1 L 27/ 10 3 2 5 J

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-150488

(22) 出願日 平成6年(1994)6月8日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 今井 貴浩

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 田中 素之

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 藤森 直治

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

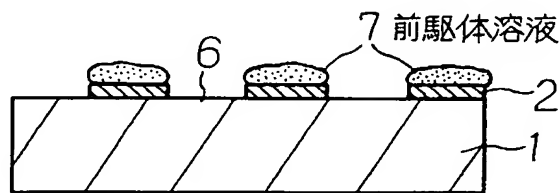
(74) 代理人 弁理士 山本 正緒

(54) 【発明の名称】 酸化物誘電体薄膜の選択形成方法

(57) 【要約】

【目的】 安価で簡便なゾルゲル法を用いて、基板上にパターン化された酸化物誘電体薄膜を高い精度で形成する方法を提供する。

【構成】 半導体の基板1の表面に熱酸化膜2の親水性部分と水素終端化表面6からなる撥水性部分とを設け、親水性溶媒を用いて調製した酸化物誘電体の前駆体溶液7を親水性部分にのみ塗布した後、加熱して基板1の表面の親水性部分にのみ酸化物誘電体薄膜を形成させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板表面に親水性部分と撥水性部分とを設け、親水性溶媒を用いて調製した酸化物誘電体の前駆体溶液を半導体基板表面の親水性部分にのみ塗布した後、加熱して半導体基板表面の親水性部分にのみ酸化物誘電体薄膜を形成させることを特徴とする酸化物誘電体薄膜の選択形成方法。

【請求項 2】 酸化状態にある半導体基板表面を選択的に水素終端化処理することにより、半導体基板表面に酸化膜が残っている親水性部分と、酸化膜が除去されて水素終端化処理された撥水性部分とを形成することを特徴とする、請求項 1 に記載の酸化物誘電体薄膜の選択形成方法。

【請求項 3】 水素終端化処理により半導体基板表面を撥水性とした後、この表面を選択的に酸化することにより、半導体基板表面に酸化状態の親水性部分と撥水性部分とを形成することを特徴とする、請求項 1 に記載の酸化物誘電体薄膜の選択形成方法。

【請求項 4】 酸化物誘電体の前駆体溶液は、金属アルコキシド、金属有機酸塩又は金属無機酸塩を、親水性溶媒に溶解又は分散させて調製することを特徴とする、請求項 1 に記載の酸化物誘電体薄膜の選択形成方法。

【請求項 5】 半導体基板として、単結晶又は多結晶の Si、SiC、ダイヤモンド、Ge 又は SiGe を用いることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の酸化物誘電体薄膜の選択形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、キャパシタ、絶縁膜、高周波フィルター用表面弾性波素子、光導波路、光スイッチ、変調素子、光偏向素子等に用いる酸化物誘電体薄膜を、基板上の所定の部分に選択的に形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化物誘電体材料は、高誘電率、圧電性、焦電性、電気光学効果等の諸特性を有しているため、高周波フィルター、不揮発メモリー、キャパシタ、絶縁膜、光導波路、光スイッチ、変調素子、光偏向素子等への応用が期待され、数多くの研究がなされている。

【0003】特に、小型化及び高集積化が進んでいる電子デバイスに応用するためには、酸化物誘電体材料を薄膜化することが必要不可欠であり、半導体基板等の上に選択的に酸化物誘電体薄膜を形成する技術が求められている。

【0004】かかる酸化物誘電体薄膜の形成方法の 1 つとして、ゾルゲル法がある。ゾルゲル法は、酸化物誘電体の前駆体溶液を基板に塗布した後、これを熱処理して酸化物誘電体薄膜を合成する方法であり、各種の組成の酸化物誘電体薄膜を安価に、しかも組成比の制御性良く形成することができるので、近年非常に幅広く用途が開拓さ

れている。

【0005】しかしながら、ゾルゲル法による酸化物誘電体薄膜の形成においても、基板上に酸化物誘電体薄膜を選択的に形成するためには、塗布した前駆体被膜又は一旦形成した酸化物誘電体薄膜の一部をエッチング等の化学的に除去する方法を使わざるをえず、ゾルゲル法の安価で簡便な特徴を生かすことができなかった。

【0006】例えば、特開平 1—1 4 8 2 5 号公報には、部分的に強誘電体酸化物薄膜を残したアクティブデバイスをゾルゲル法によって製造する方法が述べられているが、パターン形成方法については説明がない。図面等の記載からみると、強誘電体酸化物薄膜の一部をエッチング除去するものと推察されるが、ゾルゲル法で形成した強誘電体酸化物薄膜は比較的厚いので、サイドエッチング等のため精度の良いパターニングを行うことは困難である。

【0007】特開平 5—1 0 9 6 1 8 号公報には、ゾルゲル法の前駆体ゲルに凹凸パターンを持つスタンプを押し付けてパターンを転写した後、焼成して凹凸パターンを形成する方法が記載されている。この方法は安価で生産性が良いが、前駆体ゲルがスタンプの凸部からはみ出すために転写されたパターンはスタンプの凸部の幅よりも広くなる傾向があり、鋭い角や細い線を有するパターンの形成には不向きであった。

【0008】又、特開平 5—1 3 6 4 7 1 号公報には、基板に塗布した金属アルコキシドポリマーを光等により部分的に重合させ、重合していない部分を除去した後、焼成して誘電体薄膜をパターン化する方法が記載されている。しかしながら、この方法においては重合可能な不飽和結合を含む金属アルコキシドポリマーを使用する必要があるが、このような金属アルコキシドポリマーは合成が困難で、高価であるという欠点があった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来の事情に鑑み、安価で簡便であるというゾルゲル法の特徴を生かしながら、基板上にパターン化された酸化物誘電体薄膜を高い精度で選択的に形成する方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明が提供する酸化物誘電体薄膜の選択形成方法は、半導体基板表面に親水性部分と撥水性部分とを設け、親水性溶媒を用いて調製した酸化物誘電体の前駆体溶液を半導体基板表面の親水性部分にのみ塗布した後、加熱して半導体基板表面の親水性部分にのみ酸化物誘電体薄膜を形成させることを特徴とする。

## 【0011】

【作用】研磨され洗浄された Si 基板の表面は、酸化膜で覆われた酸化状態の表面であり、極性があって親水性である。しかし、この酸化状態にある Si 基板表面を水

で希釈されたフッ酸で処理すると表面の酸化膜が除去され、表面の全ての Si 原子に水素が結合した水素終端化表面になることが知られている。

【0012】このような水素終端化処理が施された Si 基板の表面は、極性に乏しいため撥水性であり、水以外にメタノールやエタノール等のアルコールに対しても非常に濡れにくい表面である。しかも、この水素終端化表面は、大気中に室温で放置しても比較的安定である。

【0013】Si 基板以外においても、研磨され洗浄された半導体基板の表面は、酸化膜で覆われているか又は酸素が吸着した酸化状態の表面であり、極性がある親水性である。かかる半導体基板の表面を水素終端化処理すると、Si 以外の半導体表面も撥水性になることが分かった。特に C、Si、Ge のような IV 族元素を含む半導体、例えば Si、SiC、ダイヤモンド、Ge、SiGe は顕著な撥水性を示す。

【0014】これら半導体基板の水素終端化を行う方法には、活性なフッ素にさらす方法、活性な原子状水素、水素イオン又は水素プラズマにさらす方法、又はフッ酸等の酸で処理する方法がある。しかし、フッ素を用いる方法では活性なフッ素を含むプラズマにさらす必要があるが、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{HF}$  等のガスを用いてプラズマを発生させるので、その設備が高価になる。

【0015】一方、活性な原子状水素、水素イオン又は水素プラズマにさらす方法は、全ての半導体基板に適用でき、 $100^\circ\text{C}$  以下の低温で処理することも可能である。活性な原子状水素又は水素イオンを発生させる方法には、 $\text{H}_2$  や  $\text{NH}_3$  ガスを  $1800^\circ\text{C}$  以上に熱した金属で分解する方法や、公知の水素プラズマを発生させる方法等がある。又、フッ酸等の酸で処理する方法はダイヤモンド以外の半導体基板に適用することができる。

【0016】このような水素終端化処理によって、酸化状態にある半導体基板表面を選択的に処理すれば、酸化膜が残っている親水性部分と酸化膜が除去された撥水性部分とを形成することができる。例えば、半導体基板表面をレジストでパターンニングした後、水素終端化処理することもできるし、予め水素終端化処理により半導体基板表面を撥水性とした後、この表面を選択的に酸化することにより基板表面に酸化状態の親水性部分と撥水性部分とを形成することもできる。

【0017】一旦水素終端化処理された半導体基板表面は比較的安定であり、長く撥水性の状態を保つことが可能である。逆に、水素終端化処理により撥水性になった表面を親水性に戻すためには、大気中や水蒸気中で  $300^\circ\text{C}$  以上に加熱するか、もしくは硝酸や重クロム酸等の酸化力の強い酸で処理する方法がある。

【0018】かかる水素終端化処理を利用して半導体表面に親水性部分と撥水性部分とを選択的に形成した後、親水性溶媒を用いて調製したゾルゲル法による酸化物誘電体の前駆体溶液を供給すれば親水性部分にのみ塗布さ

れる。従って、その後加熱することによって前駆体を酸化物誘電体に変化させ、半導体基板表面の親水性部分にのみ酸化物誘電体薄膜を形成することができる。

【0019】ゾルゲル法による酸化物誘電体の前駆体溶液の原料としては、金属アルコキシド、金属有機酸塩又は金属無機酸塩等があり、中でも金属アルコキシドが適している。これらの原料を親水性溶媒に溶解又は分散させ、公知の方法に従って前駆体溶液を調製する。

【0020】使用する親水性溶媒としては、水の外に、アルコール、エーテル、エステル、有機酸、ケトン等の極性の強い溶媒を用いることができる。尚、これらの溶媒の中で、ヘプタン酸のよに分子量が  $100$  以上のものは溶媒自体が両極性であったり、界面活性剤として働くことが多いため、撥水性部分にも付着するので好ましくない。又、ジエチレングリコール等の粘度の高い溶媒も、同様の理由から好ましくない。特に好ましい溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、酢酸、アセトン等を挙げることができる。

【0021】

【実施例】

#### 実施例 1

図 1～図 8 に示す工程に従って、Si 単結晶基板上にホウ酸リチウム薄膜を選択的に形成した。即ち、図 1 に示す単結晶 Si (111) 面の基板 1 の表面に、厚さ  $300$  オングストロームの  $\text{SiO}_2$  からなる熱酸化膜 2 を設け、図 2 に示すごとくこの熱酸化膜 2 で覆われた基板 1 の表面にネガ型レジスト 3 を塗布し、通常のプリベークを行った。

【0022】このネガ型レジスト 3 の上に、図 3 に示すように  $2\mu\text{m}$  間隔のラインアスペクトのパターン 5 を持つフォトマスク 4 を乗せ、上方からフォトマスク 4 を通して紫外線でパターンの露光を行い、ポストベークした。その後、この基板 1 をレジスト用現像液で現像すると、図 4 に示すごとく  $2\mu\text{m}$  の間隔でレジスト 3 がマスクとして残った。

【0023】次に、図 4 の  $2\mu\text{m}$  間隔でレジスト 3 の残った基板 1 を、純水で  $4\%$  に希釈したフッ酸に  $2$  分間浸漬すると、レジスト 3 のマスクから露出した部分の熱酸化膜 2 が溶解し、図 5 に示すように表面が水素で終端化された Si の水素終端化表面 6 が現れた。残ったレジスト 3 を除去し、洗浄して、図 6 のごとく表面に熱酸化膜 2 が残っている親水性部分と、水素終端化表面 6 の撥水性部分とを有する、パターンニングされたゾルゲル法用の基板 1 とした。

【0024】一方、ゾルゲル法の前駆体溶液は以下の手順で調製した。まず、原料のトリブトキシボロン ( $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ ) のエタノール溶液と、エトキシリチウム ( $\text{LiC}_2\text{H}_5\text{O}$ ) のエタノール溶液 (共に濃度  $0.05$  モル/l)、及び水 (濃度  $0.02$  モル/l) を混合し、 $0^\circ\text{C}$  で  $24$  時間攪拌した。その後、減圧下で各アル

コキシドの濃度が0.5モル/lになるまで濃縮し、得られた溶液をゾルゲル法の前駆体溶液として用いた。

【0025】上記のごとく調製した前駆体溶液を、図6の基板1の上に、回転数4000rpmでスピンコートしたところ、図7に示すごとく熱酸化膜2の存在する親水性部分にのみ前駆体溶液7が塗布された。この基板1を真空容器内にて減圧窒素雰囲気中で40℃で30分間乾燥させた後、乾燥空気中にて10℃/分で600℃まで昇温し、600℃で2時間保持した。その結果、図8に示すように、Si単結晶の基板1上に、厚さ0.1μmで幅2μmのホウ酸リチウム薄膜8のパターンを形成することができた。

#### 【0026】実施例2

公知の熱フィラメントCVD法により、多結晶Si基板上に多結晶ダイヤモンド膜を形成した。このダイヤモンド表面を研磨して、表面粗さ0.05μmとした。この研磨後のダイヤモンド表面は、酸素が吸着した酸化状態の表面となっている。

【0027】かくして得られたダイヤモンド基板を、水素ガス圧10Torr、マイクロ波（周波数2.45GHz）出力150Wの水素プラズマ中において、300℃の温度で30分間処理した。この水素プラズマ処理により、ダイヤモンド基板の全面が水素終端化されて撥水性となった。

【0028】次に、この全面が撥水性のダイヤモンド基板の1表面に、実施例1と同様にして5μm間隔のレジストのパターンを形成した。このレジストでパターンニングしたダイヤモンド基板を、純水で10%に希釈した硝酸に5分間浸漬したところ、レジストに覆われていなかった部分が酸化され、親水性となった。

【0029】ゾルゲル法による前駆体溶液は以下の手順で調製した。まず、原料のペンタエトキシニオブ（Nb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>5</sub>）のエタノール溶液と、エトキシリチウム（LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O）のエタノール溶液（共に濃度0.05モル/l）とを混合し、約79℃で24時間還流した。その後、減圧下で各アルコキシドの濃度が0.5モル/lになるまで濃縮したものをゾルゲル法の前駆体溶液として用いた。

【0030】上記の前駆体溶液を、前記ダイヤモンド基板上に回転数4000rpmでスピンコートしたところ、基板の親水性部分にのみ前駆体溶液が塗布された。

その後この基板を乾燥空気中にて10℃/分で500℃まで昇温し、500℃で2時間保持した。その結果、多結晶ダイヤモンド基板上に、厚さ約0.1μmで幅2μmのニオブ酸リチウム薄膜のパターンを形成することができた。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明によれば、半導体基板上の所望の部分にのみ選択的に酸化物誘電体薄膜を精度良く且つ安価に形成でき、キャパシタ、絶縁膜、高周波フィルター用表面弾性波素子、光導波路、光スイッチ、変調素子、光偏向素子等に用いるパターンニングされた酸化物誘電体薄膜を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一方法に用いる酸化膜を有する半導体基板の断面図である。

【図2】本発明の一方法において図1の基板表面にレジストを塗布した状態を示す断面図である。

【図3】本発明の一方法においてパターンニングの露光を行っている状態を示す断面図である。

【図4】本発明の一方法において露光後のレジストを現像した状態を示す断面図である。

【図5】本発明の一方法においてレジストをマスクとして酸化膜を選択的に除去した状態を示す断面図である。

【図6】本発明の一方法においてレジストのマスクを除去した後、表面に酸化膜の親水性部分と撥水性部分とが形成された状態の基板を示す断面図である。

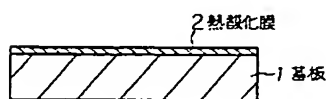
【図7】本発明の一方法において図6の基板上に前駆体溶液を塗布した状態を示す断面図である。

【図8】本発明の一方法において酸化膜上にのみ酸化物誘電体薄膜が選択的に形成された状態を示す断面図である。

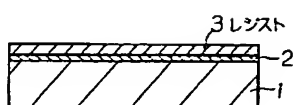
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 熱酸化膜
- 3 レジスト
- 4 フォトマスク
- 5 パターン
- 6 水素終端化表面
- 7 前駆体溶液
- 8 ホウ酸リチウム薄膜

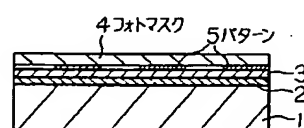
【図1】



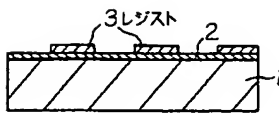
【図2】



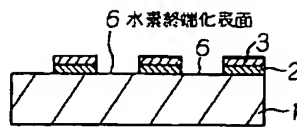
【図3】



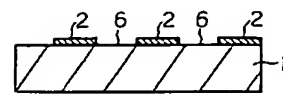
【図4】



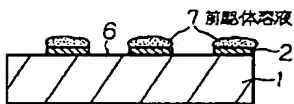
【図5】



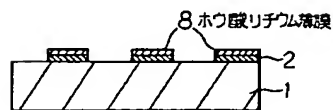
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/8242

27/108

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所